

Title	アセトニトリルとクロールシアンよりのマロノニトリル 合成研究(Abstract_要旨)
Author(s)	田口, 道一
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1970-05-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/213392
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏 名	田 口 道 一
	た ぐち みち いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 352 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	アセトニトリルとクロールシアンよりのマロンニトリル合成研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 矢 戸 圭 一 教 授 野 崎 一 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、「アセトニトリルとクロールシアンよりの マロンニトリル合成研究」と題し、アセトニトリルを原料とする マロンニトリル 製造の工業化を目的として実施した 系統的な研究を 8 章にまとめたものである。

マロンニトリルは現在シアノアセトアミドの脱水によって製造されているが、本論文はアセトニトリルを原料とし、クロールシアンでシアノ化する新方法の工業化を取扱った研究である。

第 1 章では本研究の背景として、クロールシアンによるシアノ化反応一般、ならびにアセトニトリルからするその他のマロンニトリル合成反応の可能性について検討するとともに、本法によるマロンニトリル製造技術開発の工業的意義を明らかにしている。

第 II 章および第 III 章はアセトニトリルとクロールシアンの反応によるマロンニトリル製造に関する基礎的研究を述べたものである。

第 II 章ではアセトニトリルとクロールシアンの反応におけるマロンニトリル生成最適条件を、反応温度、滞留時間、アセトニトリル対クロールシアン対窒素モデル比、混合の効果について詳細な検討を行ない、従来収率が低下すると指摘されていた高温領域で好結果が得られる新事実を見出すとともに、反応管材質についての検討を行なっている。

第 III 章では反応生成物の検討を述べ、マロンニトリルのほか液状で捕捉される物質としてフマロニトリル、マレオニトリル、 β -クロルプロピオニトリル、サクシノニトリルならびに 4,6-ジクロルピリミジンなどを同定している。いつばう反応排ガス中には塩化水素のほか 著量のメタンを検出し、このほか青酸、シアノジェン、水素および微量のエチレンの存在することも明らかにしており、次章でまとめられているアセトニトリルそのものの熱分解結果とあわせ、反応機構解明へのあしがかりとしている。

なお反応ガス凝縮液中には黒褐色沈殿物が少し生成するが、このものは、マロンニトリルの重合物や、未反応クロールシアンの重合による塩化シアヌールでもないことが確認されている。

第IV章以下第VII章までは、アセトニトリルとクロルシアンからのマロンニトリル合成条件下における原料アセトニトリル、クロルシアン、および生成物マロンニトリルそれぞれの熱安定性について検討した結果をまとめたものである。

第IV章ではアセトニトリルも高温で熱分解すると、液状生成物としてマロンニトリルを与え、しかもクロルシアンとの反応の際に確認されたマレオニトリルやフマロニトリルのほか、サクシノニトリル、アクリロニトリルなど、また微量ではあるがジシアノベンゼン類をも生成し、またガス状生成物としてメタン、青酸、水素なども確認している。マロンニトリルの最適生成条件下では生成物の量的な関係から、アセトニトリル2モルからマロンニトリルおよびメタン各1モルを生成する反応が収率約50%で起きていることを明らかにし、その機構をラジカル反応であると推定している。

アセトニトリルの熱分解のみでもマロンニトリルがかなり収率よく得られるところから、引続き第V章ではこれを多段式に熱分解操作を繰返すことを検討し、その結果これがマロンニトリルの工業的製法として可能性のあることを明らかにするとともに、触媒として検討した塩素について、マロンニトリルの生成率そのものの増大には寄与しないがマレオニトリルおよびフマロニトリルを著量に生成するという新事実を見出している。

第VI章ではマロンニトリルの、第VII章ではクロルシアンの熱安定性を検討しているが、マロンニトリルは分解し易く、青酸、シアノジエン、アセトニトリルならびに、少量のフマロニトリル、マレオニトリルおよびアクリロニトリル、その他凝縮しにくいガスを生成することを認めている。またクロルシアンは比較的安定であるが、アセトニトリルとの反応系でクロルシアンが残存しないのは、熱安定性のみの問題ではなく、共存する化合物と何らかの形で完全に反応してしまうからにほかならないとしている。

第VIII章は本合成法において、反応ガス凝縮系から分離精製する過程で見出したマロンニトリルに関する新しい知見がまとめられている。

その一つはマロンニトリルが酸性亜硫酸塩と反応して新型付加物を形成することで、化合物と同類の還元性塩類、酸性塩類との間では起らないことを認めている。検討の結果、これがスルホン化物であることを明らかにしている。

この反応は同型、次はマロンニトリルがアルカリ性水溶液中で、従来から知られているマロンニトリルの二量体(1,1,3-トリシアノ-2-アミノプロペン)や1,1,3,3-テトラシアノ-2-シアノメチルプロペンのアルカリ金属塩のほかに2,4-ジアミノ-3,5-ジシアノ-6-シアノメチルピリジンも生成していることを見出し、アルカリ水溶液中におけるマロンニトリルの挙動を整理するとともに、このものがマロンニトリルの環状三量体であるところから、従来の説と対比して、上記の2,4-ジアミノ-3,5-ジシアノ-6-シアノメチルピリジンが構造未確認のままトリスマロンニトリルⅠと呼ばれてきたものに相当していることを明らかにした。なお従来トリスマロンニトリルⅡと云われていたものは2,4-ジシアノメチル-5-シアノ-6-アミノピリジンではなく、前記1,1,3,3-テトラシアノ-2-シアノメチルプロペンのアンモニウム塩であることも確認している。

最後にマロンニトリル蒸留時の熱不安定性について検討している。従来から減圧蒸留時といえども時に爆発的分解を起こすことがあるといわれてきているが、マロンニトリルを加熱して行くと、加熱温度に応

じはば一定の誘導期をもって激しく分解、アンモニアを発生しながらほとんどが固化することを認めている。このものは大半がアズルミン酸様の赤外スペクトルを示す水に難溶性の物質であるが、上記の2,4-ジアミノ-3,5-ジシアノ-6-シアノメチルピリジンをも少量含んでいること、ならびに加熱中のマロンニトリル中に二量体も生成していることを見出し、加熱時に微量のアンモニアが生成することを考慮すると、この分解は脱アンモニアを伴う急激なアニオン重合であると推論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、マロンニトリルの製造を目的とする新規な方法、すなわちアセトニトリルとクロルシアンよりの合成法に関する研究を取り扱ったもので、合成反応研究の過程、ならびに反応ガス凝縮液からマロンニトリルを分離精製する過程で数多くの興味ある事実を明らかにしている。

マロンニトリルは、現在工業的にはシアノアセトアミドの脱水によって製造されているが、原料モノクロル酢酸から数えて数工程にわたり、総合収率も決して高くはない。アセトニトリルとクロルシアンからの合成法によるときは製造価格が従来法に比し約半分以下となるが、実際に本研究結果をもとに工業装置の開発に成功している事実は、これを工業技術として確立したものと認められ、この点大きな意義があるものと考えたい。

アセトニトリルとクロルシアンを気相で反応させるとマロンニトリルが得られることは、かなり以前から知られていた事実であるが、収率が低いため工業的マロンニトリル製法としては遂に顧りみられることがなかった。本研究の特徴は原料であるアセトニトリルが、アクリロニトリル製造時の副生物として安価にかつ容易に得られるようになったことを背景に、この既知の反応を再検討し、従来収率が低下すると指摘されていた高温領域で、実は記載の収率の約3倍にもあたる好結果を与える反応条件の存在することを新規に見出したところにある。

合成研究の過程では、付随して行なわれたアセトニトリルの熱安定性を詳細に検討しているなかで、分解生成物としてマロンニトリルおよびメタンを始め、フマロニトリル、マレオニトリル、アクリロニトリル、ジシアノベンゼン類、青酸、シアノジェンならびに水素を同定、この反応がラジカル的に進むことを推論するとともに、マロンニトリルの最適生成条件下ではアセトニトリル2モルからマロンニトリルおよびメタンをそれぞれ1モルずつを生成する反応が約50%も起きていること、ならびにこの熱分解系に塩素を存在せしめることによりフマロニトリルならびにマレオニトリルが選択的に生成することを見い出している点は新しい知見を与えるものといえよう。

また反応系からマロンニトリルを分離精製する研究の段階でも、マロンニトリルが酸性亜硫酸塩と付加物を形成すること、ならびに従来構造未確認のままになっていたマロンニトリルの三量体については、2,4-ジアミノ-3,5-ジシアノ-6-シアノメチルピリジンと1,1,3,3-テトラシアノ-2-シアノメチルプロペンのアンモニウム塩の二種類が存在することを見出しており、またマロンニトリル蒸留時の不測の爆発に対して、加熱条件と爆発との関係を明らかにするとともに、その機構に対してアンモニアの急激な脱離を伴う陰イオン重合であると推論している点も、興味ある事実を伝えるものとして意義が認められる。

以上を要するに、本研究はアセトニトリルとクロルシアンからのマロンニトリル合成に関する新しい工業的方法の開発に関する研究において数多くの興味ある事実を明らかにし、これを実際に応用したもので、学術的にもまた工業的にも貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。